

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04/000085

08.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-004208
[ST. 10/C]: [JP 2003-004208]

REC'D 27 FEB 2004

WIPO

PCT

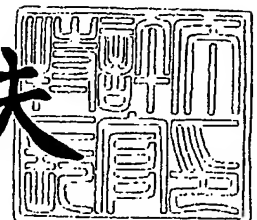
出願人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3008919

【書類名】

特許願

【整理番号】

02P485

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子
株式会社内

【氏名】

小路谷 将範

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子
株式会社内

【氏名】

小用 広隆

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子
株式会社内

【氏名】

常友 啓司

【特許出願人】

【識別番号】

000004008

【氏名又は名称】

日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】

100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】

大野 精市

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

012298

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レーザ加工用ガラス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、陽イオン電場強度の含有陽イオン全体に対する平均値が 1.35 以下であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。

【請求項 2】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、酸素の単結合強度の含有酸化物全体に対する平均値が $95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。

【請求項 3】

前記単結合強度の平均値を当該ガラスの吸収係数で除した値が 0.13 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のレーザ加工用ガラス。

【請求項 4】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、その組成が SiO_2 、 TiO_2 、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物のみからなり、かつガラス網目構造形成単位である SiO_4 ユニット 1 個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数が 0.4 以上であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のレーザ加工用ガラスにおいて、ガラス中に含まれる O 、 Si および Ti のモル分率をそれぞれ M_{O} 、 M_{Si} 、 M_{Ti} とし、 Ti を含まない場合のガラス構造における架橋酸素数と非架橋酸素数を N_{BO}^{I} および $N_{\text{NBO}}^{\text{I}}$ とするとき

$$N_{\text{BO}}^{\text{I}} / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm} \quad (\text{ただし、} M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}} - 2 M_{\text{Ti}} > 0 \text{ のとき})$$

$$N_{\text{BO}}' / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm} \quad (\text{ただし、} M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}} - 2 M_{\text{Ti}} \leq 0 \text{ のとき})$$

であることを特徴とするレーザ加工用ガラス。

【請求項 6】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いるレーザ加工用ガラスにおいて、ガラスの組成が次の条件を満たすことを特徴とするレーザ加工用ガラス。

$$40 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 70 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45 \text{ モル\%、ただし、TiO}_2 \geq 1 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{アルカリ金属酸化物の和} + \text{アルカリ土類金属酸化物の和} \leq 40 \text{ モル\%}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザ光照射によるガラスのレーザ加工に関し、特にレーザ加工に適したガラスの組成に関する。

【0002】

【従来の技術】

ナノ秒台以下のパルス幅を持つレーザ光を固体物質に照射すると、強い発光、衝撃音とともに分解物が蒸散する。この現象は光アブレーション、レーザアブレーション、あるいは単にアブレーションと呼ばれ、近年では、ガラス、セラミックス等の無機固体、金属、高分子等の有機物の微細加工に広く応用利用されている。

【0003】

アブレーションを利用した加工は、極めて短いレーザ照射時間、すなわちレーザのパルス幅の時間程度内に行われる。この結果、炭酸ガスレーザなどの連続発振赤外光レーザを用いた熱処理加工と比較し、加工部周辺の熱的損傷が抑えられ、熱的損傷層の少ない精密かつ微細な材料加工が可能となる。

【0004】

加工材料中の熱拡散が起こる前にレーザ光照射が終了する超短パルスレーザ（フェムト秒レーザ）は特に精密加工に適しているが、現状では、レーザ装置その他光学系の取り扱いの簡便さなどから、エキシマレーザなど、パルス幅が数ナノ

秒～数十ナノ秒程度の紫外光レーザーの利用が一般的である。紫外光は1光子あたりのエネルギーが大きく、特に、光子エネルギーが物質中の原子間、イオン間、分子間の化学結合エネルギー以上であればその化学結合を切断し得る。このため、紫外光レーザーはアブレーションによる材料加工用として適している。

【0005】

上記から明らかなように、アブレーションを利用した材料加工の結果は、利用するレーザーの特性、例えばパルス幅、波長、1パルスあたりのレーザーパワー等の条件に依存する。もちろん利用するレーザーの特性として要求される条件はできるだけ緩いことが望ましい。例えば加工に必要なレーザーパワーが小さければ、レーザー装置の選択肢が増え、装置コストも下がるので、精度の高い微細加工製品をより簡便に低コストで提供することが可能となる。

【0006】

このような「レーザー加工のし易さ」は加工する材料が有する物性に依存する。透明媒体であるガラスは、特に光学的用途に適した材料であるが、その他様々な用途への応用も含め、微細加工に対する潜在的なニーズは強いと考えられる。レーザー加工に適したガラス、すなわち、レーザー加工しきい値が低く、加工時にクラックが発生しにくいといった特徴を持つガラスとして、イオン交換により銀が内部に導入されたガラスが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

このようなイオン交換法によって作製されたイオン交換ガラスでは、ガラス表面近傍のアルカリ金属が銀イオンと交換され、導入された銀イオンは最終的に金属銀、銀イオン、あるいは銀コロイド等の形でガラス表面に固定される。したがって、イオン交換ガラスの加工に紫外光レーザーを用いた場合、ガラス表面のこれら銀に関連した中心が紫外光を吸収し、周辺の急激な温度上昇による材料蒸発、あるいは化学結合の切断といった光化学反応が引き起こされる。この結果、比較的低いレーザーパワー条件下でもアブレーションによる材料加工を行うことができる。

【0008】

【特許文献1】

特開平 11-217237 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、銀のイオン交換を行ったガラスにおいては、銀イオンをガラス表面から拡散させるため、銀はガラス内部まで浸透せず、紫外光を吸収する銀に関連した中心がガラス表面近傍に集中して存在する。このため有効なレーザ加工領域がガラス表面近傍に限られるという問題がある。したがってガラスに貫通穴を開けるなどといったガラス内部に及ぶレーザによる微細加工は依然として困難である。

【0010】

このようなガラス内部に及ぶレーザ加工を可能にするには、ガラス体を形成した後の処理ではなく、ガラス組成そのものをレーザ加工しやすいものにし、その組成を有する均質なガラスを開発する必要がある。しかしながらそのような組成を得る指針が明らかでないという本質的な問題点があった。

【0011】

本発明の目的は、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工が容易なレーザ加工用ガラスを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工に用いる本発明のレーザ加工用ガラスは、陽イオン電場強度の含有陽イオン全体に対する平均値が 1.35 以下であることが望ましい。

また、酸素の単結合強度の含有酸化物全体に対する平均値が $95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0013】

このような条件のガラスでは、ガラス構成イオン間の平均の化学結合力が弱いため、化学結合の切断が起こりやすく、レーザ加工しきい値を低下させることが可能である。

【0014】

また上記の単結合強度の平均値を当該ガラスの吸収係数で除した値が 0.13 以下であることが望ましい。このような条件を満たすガラスは、化学結合が切断しやすく、かつレーザ光エネルギーを吸収しやすいので、レーザ加工が容易である。

【0015】

レーザ加工用ガラスの組成が SiO_2 、 TiO_2 、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物のみからなり、かつガラス網目構造形成単位である SiO_4 ユニット 1 個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数が 0.4 以上であることが望ましい。

TiO_2 を含むガラスはレーザ加工しきい値が低く、上記の条件を満たす構造のガラスがもっとも好ましい。

【0016】

さらにガラス中に含まれる O、Si および Ti のモル分率をそれぞれ M_O 、 M_{Si} 、 M_{Ti} とし、Ti を含まない場合のガラス構造における架橋酸素数と非架橋酸素数を N_{BO}^{I} および $N_{\text{NBO}}^{\text{I}}$ とするとき、

$$N_{\text{BO}}^{\text{I}} / \alpha \leq 11 \times 10^{-6} \text{ cm} \quad (\text{ただし、} M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}} - 2 M_{\text{Ti}} > 0 \text{ のとき})$$

$$N_{\text{BO}}^{\text{I}} / \alpha \leq 11 \times 10^{-6} \text{ cm} \quad (\text{ただし、} M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}} - 2 M_{\text{Ti}} \leq 0 \text{ のとき})$$

であることが望ましい。

【0017】

また、ガラスの組成が次の条件を満たすことが好ましい。

$$40 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 70 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45 \text{ モル\%、ただし、} \text{TiO}_2 \geq 1 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{アルカリ金属酸化物の和} + \text{アルカリ土類金属酸化物の和} \leq 40 \text{ モル\%}$$

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の目的であるレーザ加工しやすいガラス、すなわちレーザアブレーションが低いエネルギーで発生するガラスの条件として、発明者らはまず、レーザを照射した際に化学結合の切断が起こりやすいということを想起した。

【0019】

化学結合の切断が起こりやすいガラスでは、ガラス構成イオン間の平均の化学

結合力が弱いと考えられる。平均化学結合力を反映すると考えられる陽イオン電場強度の平均値 f_m は次のように定義される。

$$f_m = (\sum x_i C_i Z_i / (r_i + r_0)^2) / \sum x_i C_i$$

ここに、 x_i はガラス中に含まれる酸化物 i のモル分率、 C_i はそれぞれの酸化物の成分式当たりに含まれる陽イオン i の数、 Z_i は i の価数、 r_i 、 r_0 はそれぞれ、陽イオン i および酸化物イオンのイオン半径であり、 \sum は組成中の全ての i についての総和を求めることを意味する。なお、イオン半径の値としては、Shannon と Prewitt が実測に基づいて整理した値に Shannon が改良を加えて得た値 (R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1976) 751) を使用することとする。

【0020】

ただし、組成がアルカリ金属イオン、もしくはアルカリ土類金属イオンを含む場合には、 f_m を計算する際、組成中の全ての陽イオン i を用いるのではなく、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを i に含めずに計算する必要がある。ここに、アルカリ金属イオンとは、Li、Na、K、Rb、およびCsのイオン、アルカリ土類金属イオンとは、Mg、Ca、Sr、およびBaのイオンを想定している。 i にこれらを含めて計算した値 f_m' とレーザ加工しきい値との間に相関は見られない。これは、アルカリ金属イオン、あるいはアルカリ土類金属イオンと酸化物イオンとの間の化学結合力が極めて弱く、レーザ照射による同結合の切断がレーザ加工性の程度を決定する主要因とはならないためと考えられる。

【0021】

上記は、 f_m の計算上、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの寄与を除外する必要性について言及したものであって、レーザ加工用ガラスを通常の熔融法にて作製するにあたり、高温での融液の粘性を低めるなどの理由のため、組成中にアルカリ金属酸化物、あるいはアルカリ土類金属酸化物、もしくはこれらの複数種を含ませることについて何らの制限を加えるものではない。ここに、アルカリ金属酸化物とは、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、および Cs_2O であり、アルカリ土類金属酸化物とは、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO を想定している。

【0022】

発明者らは第二に、酸化物ガラスでは酸化物が分解しやすいことが、低いレーザー光エネルギーによりアブレーションが生じることに対応すると考えた。そこで次式で定義される単結合強度の平均値 F_m が小さいことが必要である。

$$F_m = \sum x_i C_i E_{di} / \sum x_i C_i N_i$$

ここに、 E_{di} は酸化物結晶 i の解離エネルギー、 N_i は酸化物結晶 i における陽イオンの酸化物イオン配位数であり、 x_i 、 C_i は上述の通りである。 Σ も上述同様に組成中の全ての i についての総和を求めることを意味する。ここに、 E_{di} および N_i の値は、例えば、参考文献：K. H. Sun, J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 277、あるいは、A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 12 (1973) 35 に記載の値を用いることとする。

【0023】

レーザー加工用ガラスの組成がアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物を含むものであっても何らの問題も生じないが、 F_m の値を計算する過程においては、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを i として含めないこととする。 i にこれらを含めて計算した値 F_m' とレーザー加工しきい値との間に相関は見られない。これは、アルカリ金属イオン、あるいはアルカリ土類金属イオンと酸化物イオンとの間の化学結合力が極めて弱く、レーザー照射による同結合の切断がレーザー加工性の程度を決定する主要因とはならないためと考えられる。

【0024】

第三に、いかに結合が切れやすいガラスであっても、レーザー光が有効に吸収されなければアブレーションは生じない。そこで上記において定義された F_m の値をガラスの吸収係数 α で除した値をパラメータとして採用した。この値は加工しきい値と良い相関を持つ。ただし、 F_m / α は、 F_m と α の単位をともに cm^{-1} とし F_m / α の計算を行った場合の組成条件を表している。

【0025】

また、この組成条件において用いられる α は、次式によって定義された吸収係数とする。

$$\Delta h = \alpha^{-1} \times \ln (F / F_{th})$$

ここに、 Δh はアブレーション加工速度であり、レーザパルス1ショットあたりの加工深さ（単位はcm）に相当する。 F はレーザフルエンスであり、単位面積あたりのレーザパワーを表す。 F_{th} は加工しきい値であり、アブレーションを起こすことのできる最小のレーザフルエンスに相当する。

【0026】

つぎに具体的なガラス組成について説明する。一般的なガラス組成において、 SiO_2 と B_2O_3 はガラス網目形成酸化物であり、ガラスの網目構造を形成する。また、アルカリ酸化物およびアルカリ土類酸化物はガラス網目修飾酸化物であり、組成中に含ませるとガラス網目構造の一部を切断する働きがあり、ガラス融液の粘性を低めるなどの効果が得られる。 TiO_2 および Al_2O_3 は中間酸化物と呼ばれ、ガラス網目形成酸化物、ガラス網目修飾酸化物の中間的性質を持つ。

【0027】

一方、本発明者らは、 TiO_2 量を増加させると加工しきい値を低められることを見出した。したがって本発明においては TiO_2 はレーザ加工しきい値を下げるために必要な成分であると考える。

本発明者らは、 TiO_2 を含有することがレーザ加工しきい値を低下させることを定量化するため、 $Si-O-Ti$ 結合数 N と名付ける定数を導入する。ガラスの組成が SiO_2 、 TiO_2 、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物のみからなる場合、後述するように、この $Si-O-Ti$ 結合数 N とレーザ加工しきい値との間には相関があり、 N が大きいほどしきい値を低められることが見出されている。

【0028】

ガラス網目構造形成単位である SiO_4 ユニット1個あたりの $Si-O-Ti$ 結合数 N はつぎのように定義する。まずガラス中に含まれる O 、 Si および Ti のモル分率をそれぞれ M_O 、 M_{Si} 、 M_{Ti} とし、 N_{BO}^I と N_{NBO}^I をそれぞれ、 Ti のないガラス構造を仮定した際の架橋酸素数および非架橋酸素数とする。ただし、架橋酸素数とは、 SiO_4 ユニット1個あたり構造上2個の Si を架橋している酸素の数を意味する。

【0029】

上記のガラスの構造においては架橋酸素数 N_{BO}^I および非架橋酸素数 N_{NBO}^I はそれぞれ、

$$N_{BO}^I = 8 - 2 M_0 / M_{Si}$$

$$N_{NBO}^I = 4 - N_{BO}^I$$

と表される。このとき、ガラスの組成が、

$$M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti} > 0$$

を満たすならば、定数 N_{NBO}' を、

$$N_{NBO}' = (M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti}) / M_{Si}$$

と定義する。すなわち、定数 N_{NBO}' は、Ti 導入後もなお 2 個の Si を架橋していない SiO_4 ユニット 1 個あたりの酸素の数である。このとき、Si-O-Ti 結合数 N を

$$N = N_{NBO}^I - N_{NBO}'$$

で定義する。

【0030】

一方、ガラスの組成が、

$$M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti} \leq 0$$

を満たすとき、定数 N_{Ti}' および定数 N_{BO}' を、それぞれ、

$$N_{Ti}' = (2 M_{Ti} - M_{Si} N_{NBO}^I) / 2$$

$$N_{BO}' = (M_{Si} N_{NBO}^I - N_{Ti}') / M_{Si}$$

と定義する。ここに、 N_{BO}' は、Ti 導入後もなお 2 個の Si を架橋している SiO_4 ユニット 1 個あたりの酸素の数である。このとき N は、

$$N = 4 - N_{BO}'$$

と計算される。したがって、N は $0 \leq N \leq 4$ となる。

【0031】

以下実施例を示して本発明を詳述する。表 1 に、熔融法により作製された 16 種類のガラス試料の組成を示す。すべての試料は、 SiO_2 、 TiO_2 、および Na_2O のみからなる 3 成分系である。 $Si-O-Ti$ 間の結合状態とレーザ加工しきい値の関係を明確にするため、もっとも簡単な系における実施例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0032】

〔試料の作製〕表1に示す実施例1～16の組成に従って、作製するガラスが200gとなるように原材料の調合を行い、これを白金製のるつぼに移した後、1250℃～1550℃に昇温した溶融炉内に投入し、融液の攪拌を適宜行いながら5～6時間保持した。この後、融液を鉄板上の型内に流し出し、これを直ちに約500℃に昇温した徐冷炉に投入し、30分～1時間所定の温度に保持した後、16時間かけて室温まで徐冷した。このようにして得られたガラスブロックを一般的な方法にて切断、研磨し、両表面が平滑なガラス板をレーザ加工試験用のガラス試料とした。

【0033】

〔レーザ照射実験〕本実施例では、試料へのレーザ照射は図1に示す光学系を用いて行った。照射レーザ光1として、Nd:YAGレーザの第4高調波（波長：266nm）を用いた。レーザ光源2から繰り返し周波数20Hz、パルス幅5～8nsのレーザ光を供給した。

【0034】

試料12へのレーザ光未照射時にはミラー3を光路内に挿入し、レーザ光1を反射させてダンパー4により吸収させた。一方向の偏光のみを通すグラインレーザプリズム5は第4高調波とは異なる偏光方向を持つ第2高調波（532nm）を除去するために挿入している。レーザ光強度を調節するためのアッテネータ6を通過したレーザ光1の強度をパワーメータ7により測定した。

【0035】

試料12に対してレーザ光1を照射する際は、パワーメータ7は光路より除く必要がある。遠隔操作可能なレーザビームシャッター8は、試料12へのレーザ照射開始時に開、照射終了時に閉とする。シャッター8が開の時にこれを通過したレーザ光1は、焦点距離10cmのレンズ9で集光され、XYZステージ10に連結された試料ホルダ11に固定された試料12の表面に対して垂直方向に照射された。

【0036】

〔レーザしきい値およびレーザ加工速度の算出〕

レーザフルエンスを加工しきい値 F_{th} 以上に設定し、試料へレーザ光を照射しながら、図 1 に示す XYZ ステージ 10 を光軸に垂直な平面内において一定速度で直線的に移動させることにより、試料表面に溝が加工される。レーザ繰り返し周波数、ステージ移動速度、およびレーザスポット径は既知であるから、これらの値より、溝の任意の箇所あたりのレーザショット数を算出することができる。

【0037】

ここに、レーザ繰り返し周波数およびレーザスポット径は、レーザパワー等その他実験諸条件に関わらず、本実施例でのレーザ加工実験を通じて一定であるため、ステージ移動速度の異なる条件下でレーザ照射実験を繰り返すことにより、一箇所あたりレーザショット数の異なる溝を試料表面に加工することができる。

【0038】

あるレーザフルエンス条件の下、ステージ移動速度を様々に変化させた上記溝加工実験を行えば、加工深さ（溝深さ）のレーザショット数依存性を知ることができる。ここに、通常、加工深さはレーザショット数にほぼ比例するため、この傾きから、1 ショットあたりの加工深さ、すなわち加工速度 Δh が求められる。なお、本実施例では、1 本の溝に対して数十箇所の断面形状を三次元形状測定器により測定し、それらの平均を加工深さとした。

【0039】

上記方法により、様々なレーザフルエンス条件において Δh が求められれば、 Δh のレーザフルエンス依存性を知ることができる。同依存性は理論上、前出の式 1 に従うことが知られているので、本実施例では、測定結果に対して式 1 を適用し、最小 2 乗法によるフィッティングを行って、物質固有の吸収係数 α および未知数であるしきい値 F_{th} を算出した。

【0040】

〔評価結果〕

式 1 より求められた各試料の吸収係数 α 、レーザ加工しきい値 F_{th} 、および加工速度 Δh （レーザパワー 0.8 mJ のレーザ照射時）を表 1 の各ガラス試料に対応して示す。各試料の F_{th} を比較すると、組成により倍程度のしきい値差が見られることが分かる。ただし、一般的な窓ガラス等に用いられるソーダライムガ

ラスは、全ての本実施例試料よりもはるかに高い F_{th} 値を持つ。

【0041】

表2に、各ガラス試料における陽イオン電場強度の平均値 f_m 、単結合強度の平均値 F_m 、 F_m を吸収係数 α で除した値 F_m/α 、 $Si-O-Ti$ 結合数 N 、 TiO_2/SiO_2 比、架橋酸素数を吸収係数で除した値 N_{BO}^I/α （あるいは N_{BO}'/α ）の値を示す。さらに、図2、図6、図7、図9、および図10には、レーザ加工しきい値、あるいはレーザ加工速度のこれら各特性値に対する依存性を図示する。

【0042】

図2は、レーザ加工しきい値 F_{th} の陽イオン電場強度の平均値 f_m に対する変依存性を示す。 f_m の減少に伴い F_{th} が低下し、 $f_m \leq 1.35$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0043】

なお、図3は、組成中の Na^+ イオンの寄与も含めて計算した全陽イオン電場強度の平均値 f_m' に対してレーザ加工しきい値 F_{th} をプロットしたグラフである。 f_m' と F_{th} の間には明確な相関が見られないことから、結合強度の弱い $Na-O$ 結合の切断がしきい値の大小に影響しないことが分かる。したがって、本実施例の場合、 Na^+ イオンが作る局所電場の寄与を除いて陽イオン電場強度の平均値を求める必要がある。

【0044】

図4に、レーザ加工しきい値 F_{th} の単結合強度の平均値 F_m に対する依存性を示す。 F_m の減少に伴い F_{th} が低下し、 $F_m \leq 95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0045】

一方、図5は、 $Na-O$ 結合の寄与も含めて計算した全単結合強度の平均値 F_m' に対してレーザ加工しきい値 F_{th} をプロットしたグラフである。 F_m' と F_{th} の間には明確な相関が見られないことから、結合強度の弱い $Na-O$ 結合の切断がしきい値の大小に影響しないことが分かる。したがって、本実施例の場合、

Na-O結合の寄与を除いて単結合強度の平均値を求める必要がある。

【0046】

図6に、単結合強度の平均値 F_m を吸収係数 α で除した値 F_m/α とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関を示す。 F_m/α の減少に伴い F_{th} が低下し、 $F_m/\alpha \leq 0.13$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0047】

図7に、ガラス網目構造を形成する SiO_4 ユニット1個あたりの Si-O-Ti 結合数 N とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関（黒丸）を示す。合わせて、 N とレーザ加工速度 Δh との相関（白丸）も示す。 N の増加に伴い F_{th} が低下し、 $N \geq 0.4$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0048】

しかしながら、 N が1.3を超えると N の増加に伴う F_{th} の減少傾向は徐々に緩やかとなる。 $0 \leq N \leq 4$ であるから、本実施例の組成系では、組成調整により得られる最小の F_{th} は、約 $200 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ と予測される。一方、 Δh の N 依存性には極大が見られ、 N が過大な領域では Δh が遅くなりレーザ加工しにくくなることが読み取れる。以上から、低い F_{th} と速い Δh とを両立させ得る N の範囲は、 $0.4 \leq N \leq 1.3$ と結論することができる。

【0049】

図8は、 Si-O-Ti 結合数 N の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比依存性を示したグラフである。図より明らかなように、 N は $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比にほぼ比例するため、レーザ加工しきい値 F_{th} および加工速度 Δh の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比依存性は、それらの N 依存性と同様の傾向を示すことが予想できる。

【0050】

そこで、図9に、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関（黒丸）およびレーザ加工速度 Δh との相関（白丸）を示す。低い F_{th} と速い Δh とを両立させ得る望ましい $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比の範囲は、 $0.2 \leq \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 \leq 0.7$ と結論することができる。

【0051】

図10に、架橋酸素数 N_{BO}^I ($M_{Si}N_{NB0} - 2M_{Ti} > 0$ のとき) あるいは N_{BO}' ($M_{Si}N_{NB0} - 2M_{Ti} \leq 0$ のとき) を吸収係数 α で除した値 N_{BO}^I/α 、 N_{BO}'/α とレーザ加工しきい値 F_{th} との相関を示す。 N_{BO}^I/α あるいは N_{BO}'/α の減少に伴い F_{th} が低下し、 N_{BO}^I/α あるいは $N_{BO}'/\alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}$ であれば、本実施例試料の場合、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られることが分かる。

【0052】

上記実施例より、レーザ加工用ガラスの組成は次の条件を満たすことが望ましい。

TiO_2 を $10 \leq TiO_2 \leq 45$ モル%の範囲で含有させると加工しきい値を低められることがわかる。10モル%未満ではしきい値を低減させる効果が少なく、45モル%を超えると、熔融法（融液の放冷）によってバルク状のガラスを得ることは困難であった。また、30モル%程度を超えて含有させても加工しきい値はそれほど低下せず飽和傾向となり、一方、加工速度は低下する傾向が見られた。したがって TiO_2 を $10 \leq TiO_2 \leq 30$ モル%の範囲内で含有させることがより好ましいと言える。

【0053】

また SiO_2 は $20 \leq SiO_2 \leq 70$ モル%の範囲が望ましい。ガラスの網目を形成するために、最低20モル%が必要であり、70モル%を越えると熔融が困難になる。 Na_2O については $20 \leq Na_2O \leq 40$ モル%が望ましい。

【0054】

上記実施例では、 SiO_2 、 TiO_2 、および Na_2O のみからなる3成分系を扱ったが、これはこの3成分以外の成分を含む系にも拡張できる。

B_2O_3 は SiO_2 と同様に、ガラスの網目構造を形成する網目形成酸化物である。また、ガラス熔融の際の溶剤としての作用もある。また、 Na_2O 以外のアルカリ酸化物である Li_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O およびアルカリ土類酸化物 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO はガラス網目修飾酸化物であり、組成中に含ませるとガラス網目構造の一部を切断する働きがあり、ガラス融液の粘性を低め

るなどの効果が得られ

【0055】

TiO₂同様にAl₂O₃は、ガラス網目形成酸化物、ガラス網目修飾酸化物の中間的性質を持つ中間酸化物である。組成中にAl₃O₃を適当量含ませると、ガラスの耐水性、耐薬品性が向上するなどの効果が得られる。

【0056】

これらの成分を含める場合に望ましい組成範囲は次のようになる。

$$40 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 70 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30 \text{ モル\%、ただし、TiO}_2 \geq 1 \text{ モル\%以上}$$

$$5 \leq \text{アルカリ金属酸化物の和} + \text{アルカリ土類金属酸化物の和} \leq 40 \text{ モル\%}$$

ただし、

$$\text{アルカリ金属酸化物の和} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$$

$$\text{アルカリ土類金属酸化物の和} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$$

とする。

【0057】

さらに、熔融法によってガラスを作製する場合は、 $\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) \geq 0.5$ の条件を満足するように組成を調整することがガラス形成を容易にするためには好ましい。

また、低いしきい値と速い加工速度とを両立させるためには、 $0.2 \leq \text{TiO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \leq 0.7$ の範囲内でTiO₂を導入することが望ましい。

【0058】

なお、上記組成条件を満足するガラスを熔融法にて作製するにあたり、清澄剤として知られるSb₂O₃等を若干量加えることに何らの支障もない。また、上記組成のガラスを熔融法以外の方法、例えば気相法等によって作製することに関しても何ら問題は生じない。

【0059】

【表 1】

| 実施例 | 組成成分(モル%) | | | α (λ :266nm) (10^4 cm^{-1}) | Fth ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) | Δh ($\mu\text{m}/\text{shot}$) |
|-----|------------------|------------------|-------------------|--|---|---|
| | SiO ₂ | TiO ₂ | Na ₂ O | | | |
| 1 | 24.75 | 45 | 30.25 | 32.7 | 209 | 0.106 |
| 2 | 35 | 30 | 35 | 27.4 | 287 | 0.123 |
| 3 | 30 | 40 | 30 | 29.3 | 296 | 0.117 |
| 4 | 27.5 | 45 | 27.5 | 30.2 | 283 | 0.112 |
| 5 | 57 | 5 | 38 | 26.7 | 461 | 0.103 |
| 6 | 54 | 10 | 36 | 22.7 | 457 | 0.130 |
| 7 | 48 | 20 | 32 | 25.4 | 322 | 0.125 |
| 8 | 42 | 30 | 28 | 26.6 | 367 | 0.117 |
| 9 | 63.3 | 5 | 31.7 | 26.8 | 390 | 0.107 |
| 10 | 60 | 10 | 30 | 21.5 | 474 | 0.136 |
| 11 | 53.3 | 20 | 26.7 | 27.5 | 259 | 0.125 |
| 12 | 46.7 | 30 | 23.3 | 27.3 | 307 | 0.123 |
| 13 | 66.5 | 5 | 28.5 | 26.0 | 457 | 0.108 |
| 14 | 63 | 10 | 27 | 22.9 | 456 | 0.130 |
| 15 | 56 | 20 | 24 | 25.5 | 298 | 0.139 |
| 16 | 49 | 30 | 21 | 28.4 | 252 | 0.127 |

【0060】

【表 2】

| 実施例 | f_m | F_m ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) | F_m/α | N | TiO ₂ /SiO ₂ | N_{BO}^I/α または N_{BO}'/α (10^{-6} cm) |
|-----|-------|--|--------------|-------|------------------------------------|---|
| 1 | 1.154 | 81.5 | 0.087 | 3.040 | 1.818 | 2.94 |
| 2 | 1.239 | 87.2 | 0.111 | 1.714 | 0.857 | 7.31 |
| 3 | 1.188 | 83.7 | 0.100 | 2.333 | 1.333 | 5.70 |
| 4 | 1.165 | 82.2 | 0.095 | 2.636 | 1.636 | 4.52 |
| 5 | 1.414 | 102.1 | 0.134 | 0.175 | 0.088 | 9.97 |
| 6 | 1.379 | 98.7 | 0.152 | 0.370 | 0.185 | 11.75 |
| 7 | 1.316 | 93.1 | 0.128 | 0.833 | 0.417 | 10.51 |
| 8 | 1.259 | 88.7 | 0.117 | 1.381 | 0.714 | 9.84 |
| 9 | 1.418 | 102.5 | 0.134 | 0.158 | 0.079 | 11.19 |
| 10 | 1.386 | 99.3 | 0.162 | 0.333 | 0.167 | 13.97 |
| 11 | 1.326 | 93.9 | 0.119 | 0.750 | 0.375 | 10.90 |
| 12 | 1.271 | 89.6 | 0.115 | 1.142 | 0.642 | 10.45 |
| 13 | 1.419 | 102.6 | 0.138 | 0.150 | 0.075 | 12.09 |
| 14 | 1.388 | 99.6 | 0.152 | 0.317 | 0.159 | 13.74 |
| 15 | 1.330 | 94.3 | 0.129 | 0.714 | 0.357 | 12.33 |
| 16 | 1.276 | 90.0 | 0.111 | 1.041 | 0.612 | 10.41 |

【0061】

【発明の効果】

本発明により、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工をも実施することが可能なレーザ加工用ガラスが提供できる。これらは低いレーザ加工しきい値を有するため、レーザ加工に要するレーザエネルギー投入量を小さくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 レーザ加工しきい値測定用光学系を示す模式図である。

【図 2】 陽イオン電場強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図 3】 全陽イオン電場強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図 4】 単結合強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図 5】 全単結合強度の平均値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図 6】 単結合強度の平均値を吸収係数で除した値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【図 7】 SiO_4 ユニット 1 個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数に対するレーザ加工しきい値およびレーザ加工速度の変化を示す図である。

【図 8】 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比依存性を示すグラフ。

【図 9】 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比に対するレーザ加工しきい値およびレーザ加工速度の変化を示す図である。

【図 10】 架橋酸素数を吸収係数で除した値に対するレーザ加工しきい値の変化を示す図である。

【符号の説明】

- 1 レーザ光
- 2 レーザ光源
- 3 ミラー
- 4 ダンパー

5 グランレーザプリズム

6 アッテネータ

7 パワーメータ

8 シャッター

9 レンズ

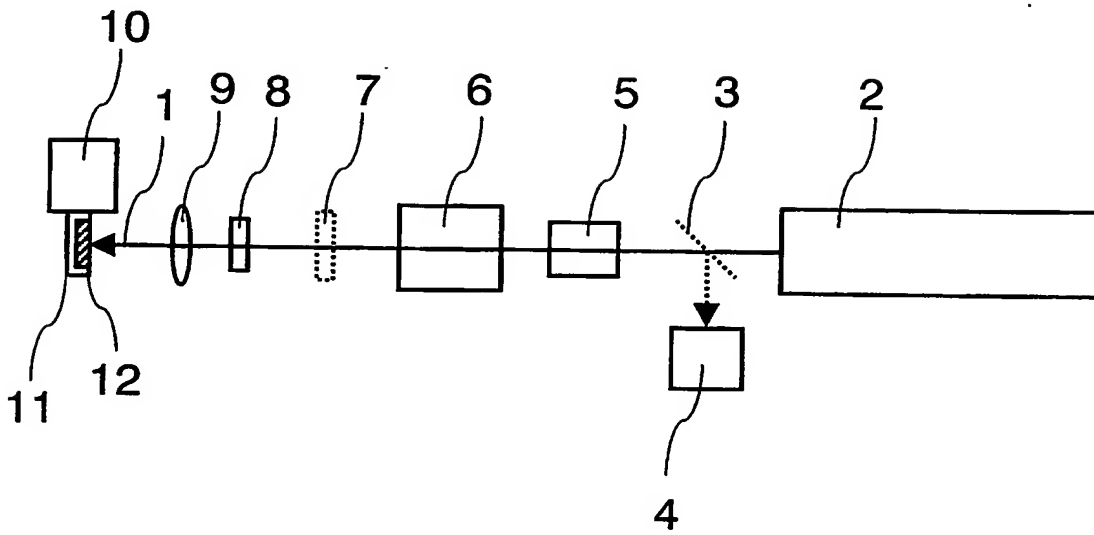
1 0 X Y Z ステージ

1 1 試料ホルダ

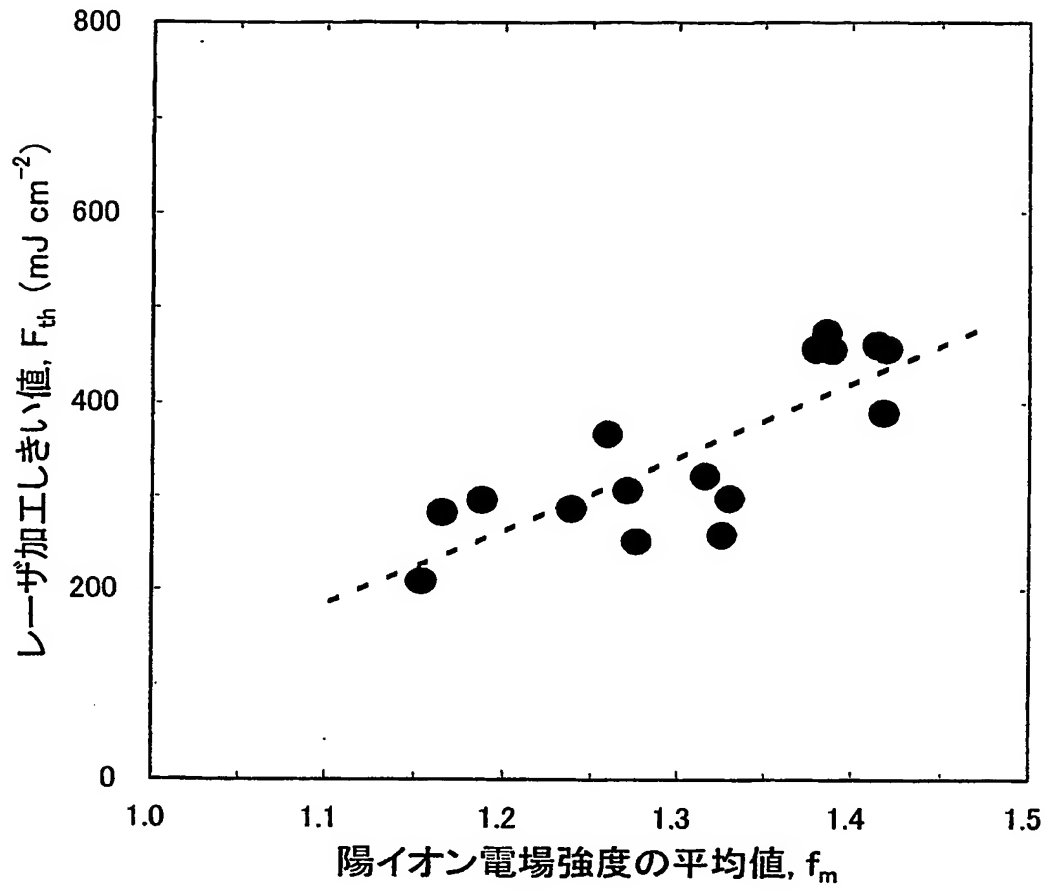
1 2 試料

【書類名】 図面

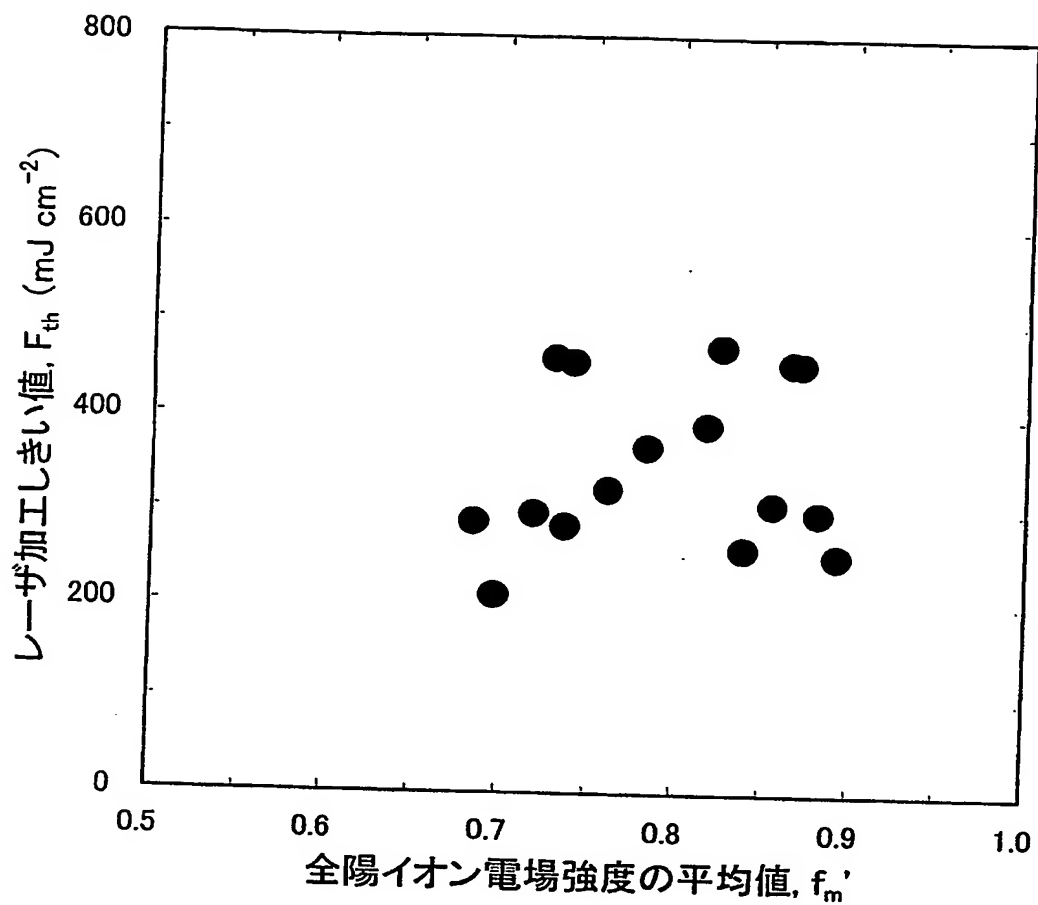
【図 1】



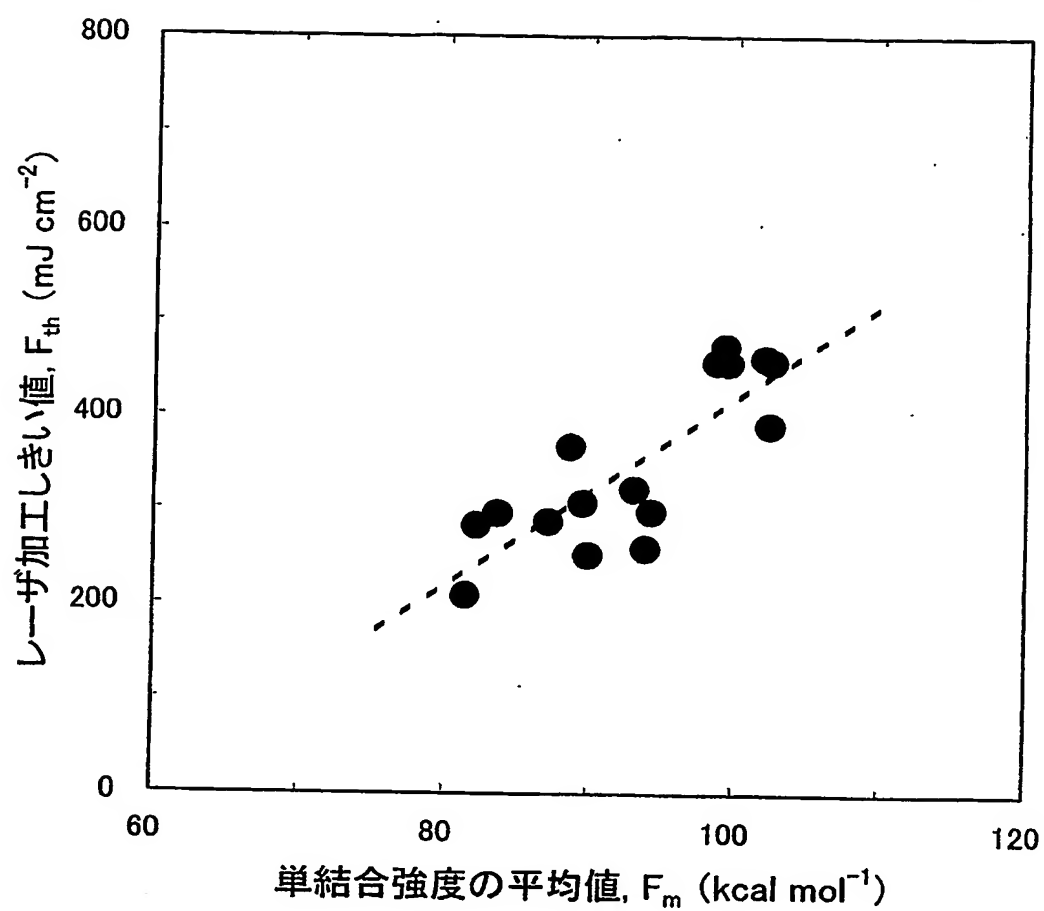
【図 2】



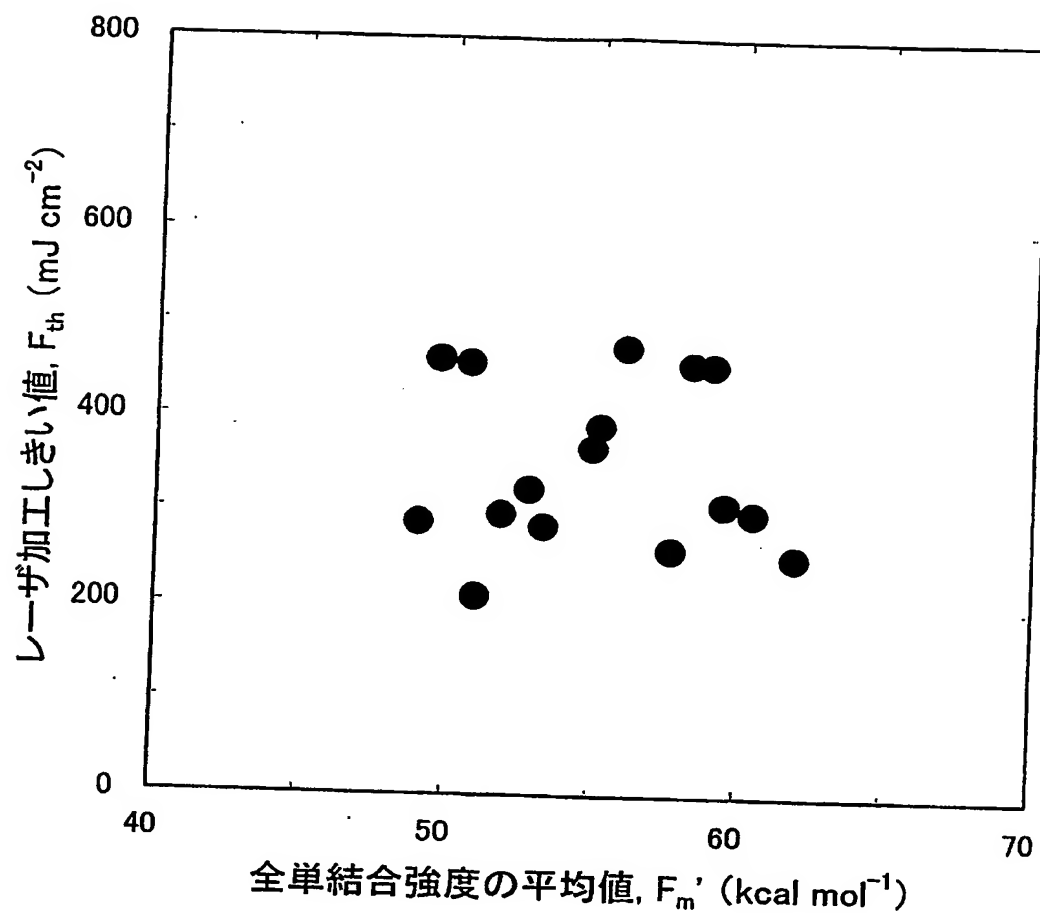
【図 3】



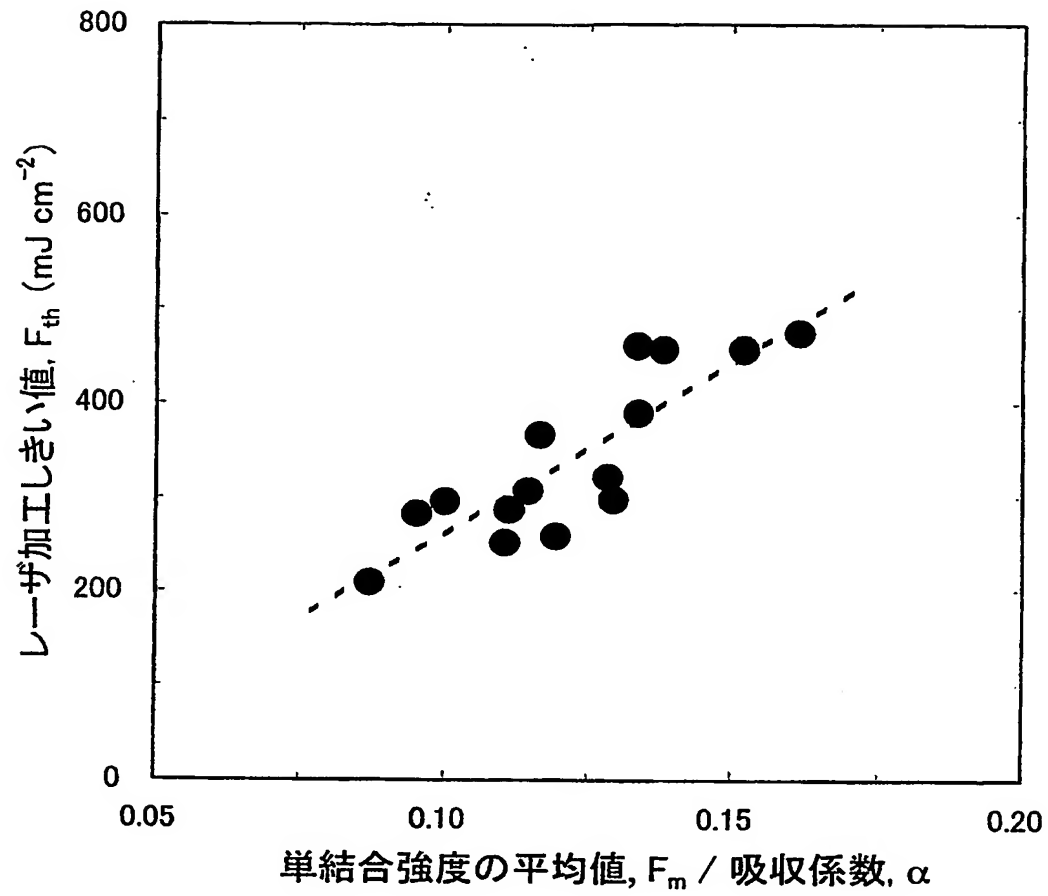
【図 4】



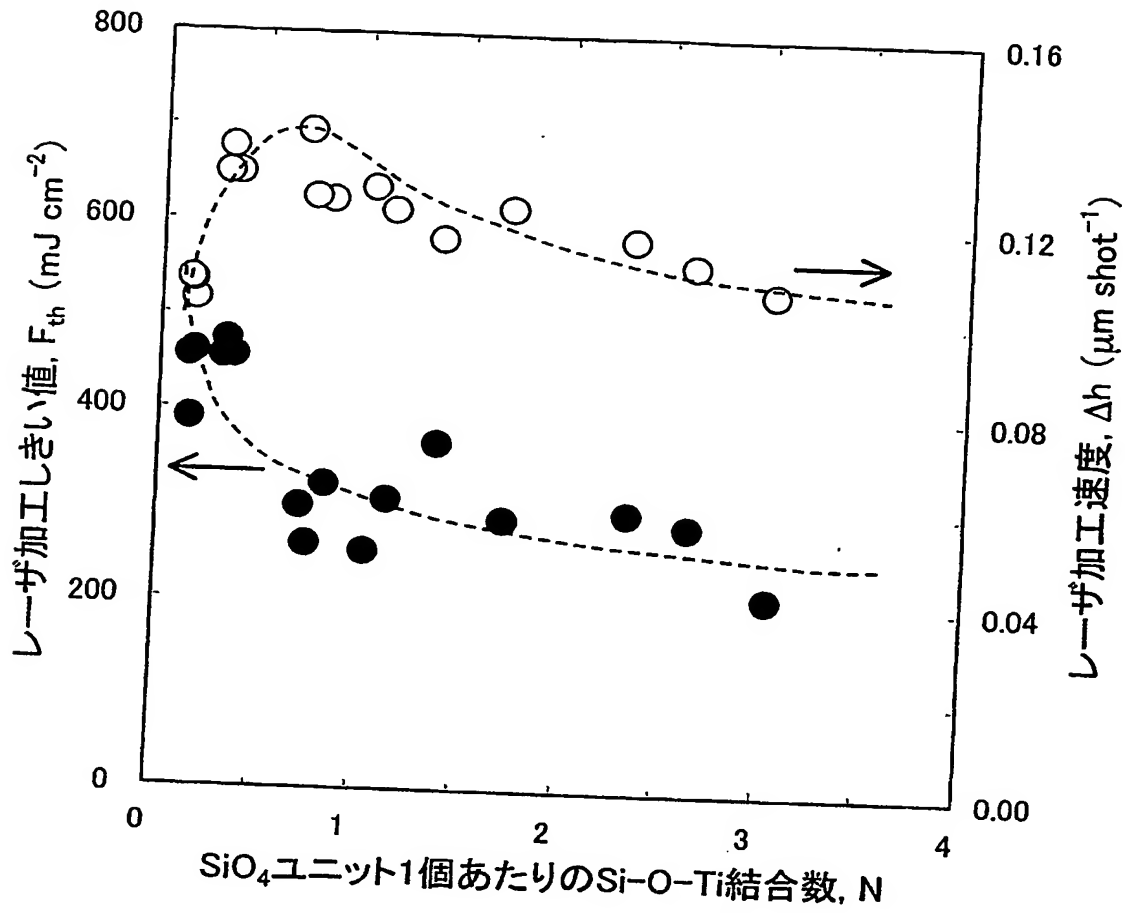
【図 5】



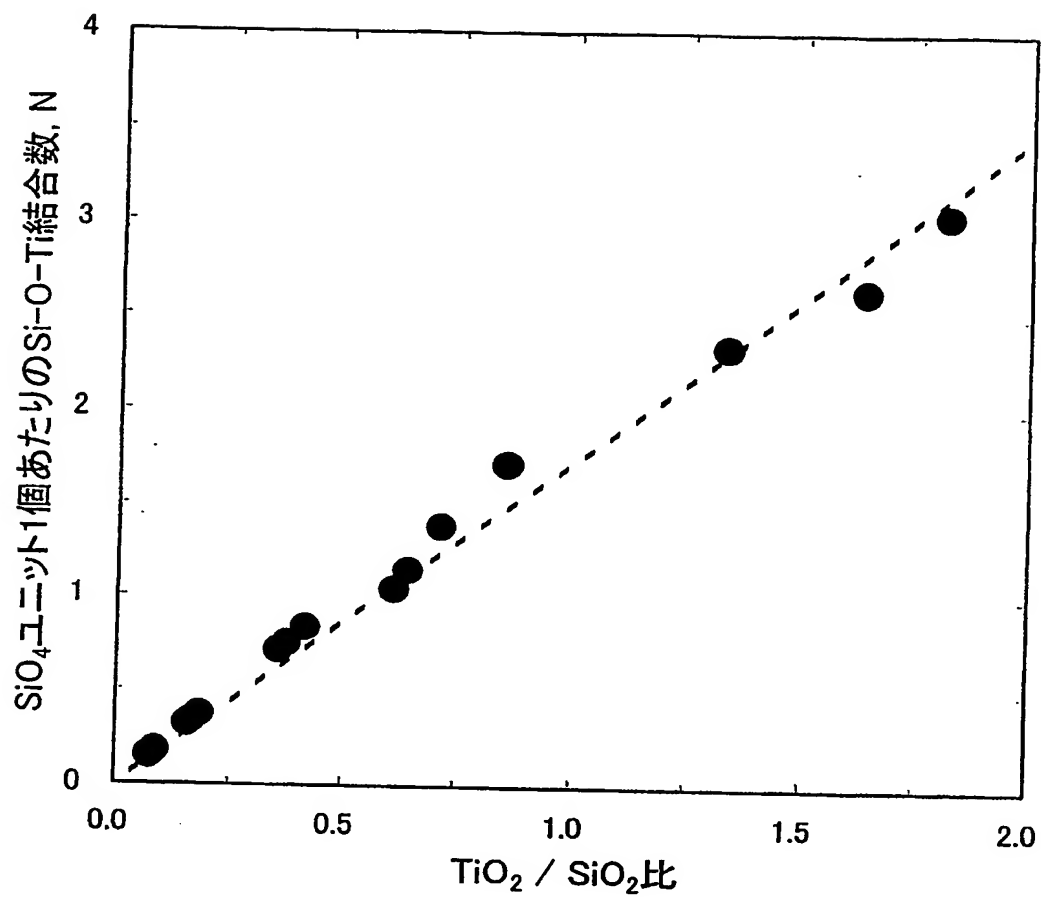
【図 6】



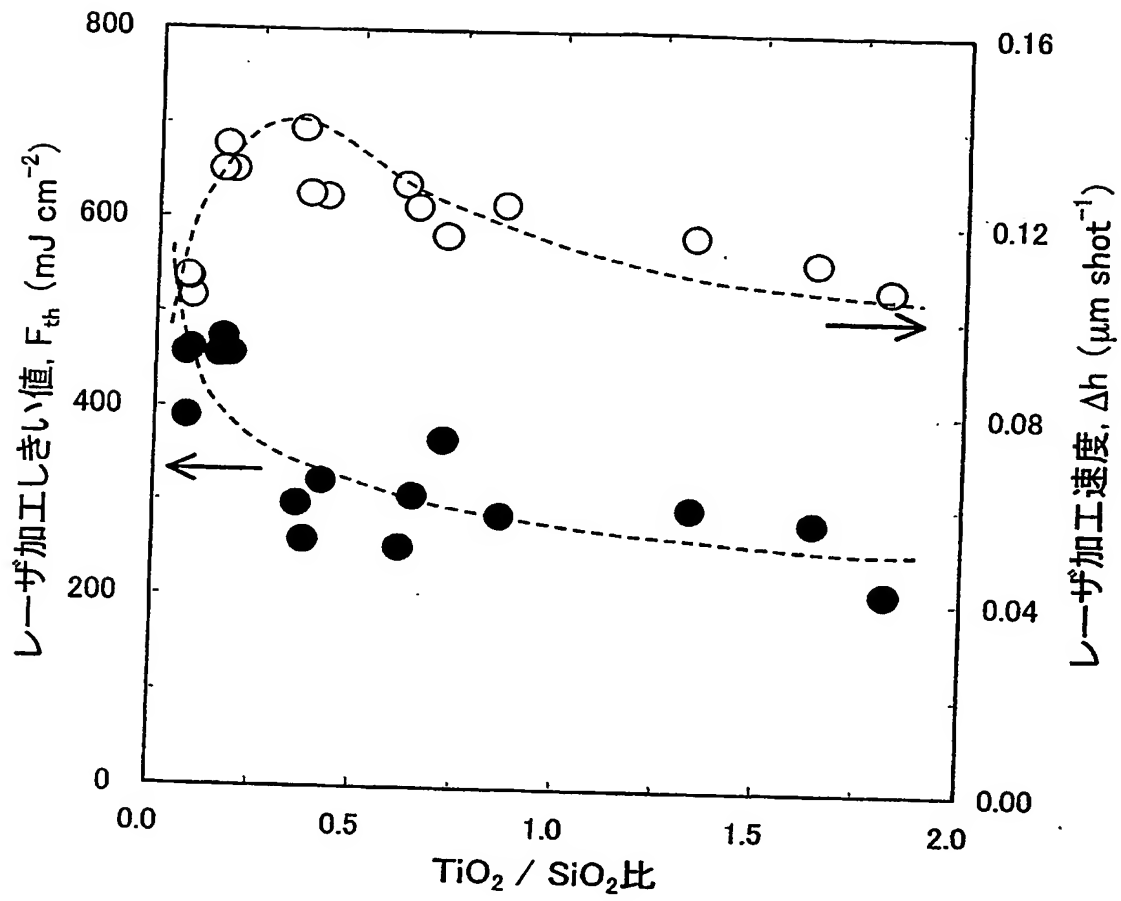
【図 7】



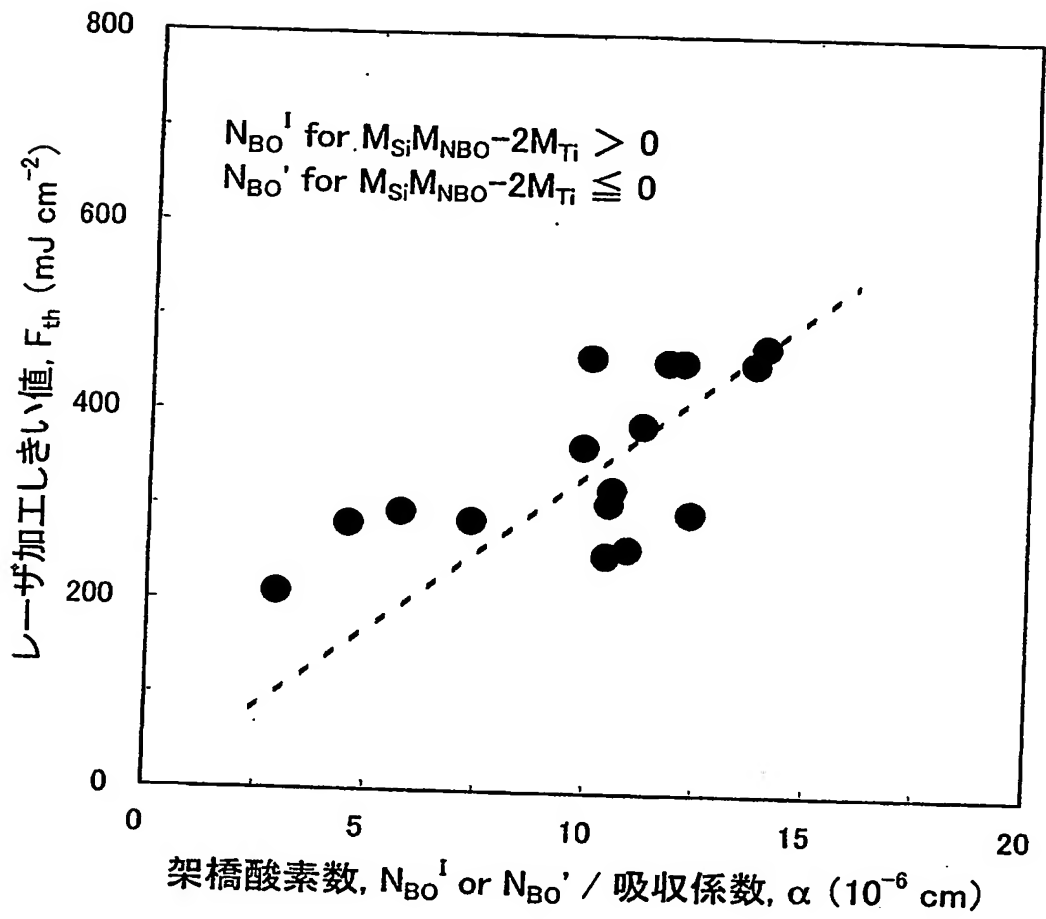
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レーザ光の吸収によって誘起されるアブレーションあるいは蒸発を利用するレーザ加工において、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工をも実施することが可能なレーザ加工用ガラスを提供する。

【解決手段】 次に記す各々の組成的特徴を有するガラスが、材料内部に至るレーザ加工をも可能とするレーザ加工用ガラスとして適する。(1) 陽イオン電場の強さの平均値が1.35以下であること、(2) 単結合強度の平均値が95 kcal・mol⁻¹以下であること、(3) 単結合強度の平均値を吸収係数で除した値が0.13以下であること、(4) $40 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 70$ モル%、 $5 \leq \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45$ モル% (ただし $\text{TiO}_2 \geq 1$ モル%)、 $5 \leq$ アルカリ金属酸化物の和 + アルカリ土類金属酸化物の和 ≤ 40 モル%の組成条件を満たすこと。

【選択図】 図6

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 0 0 4 2 0 8 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 0 3 2 1 9 4 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第一担当上席 0 0 9 0 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 1 月 1 4 日 |

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月10日

次頁無

願 2003-004208

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004008]

1. 変更年月日

2000年12月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

氏 名

日本板硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.